

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 39 13 044 A 1**

⑤1 Int. Cl. 5:
C 02 F 1/52
C 02 F 1/58

②1 Aktenzeichen: P 39 13 044.4
②2 Anmeldetag: 20. 4. 89
④3 Offenlegungstag: 25. 10. 90

DE 39 13 044 A 1

⑦1 Anmelder:
Pfefferkorn, Herbert, Bregenz, AT

⑦4 Vertreter:
Riebling, P., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anw., 8990
Lindau

⑦2 Erfinder:
gleich Anmelder

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE-PS 9 46 286
DE 30 05 251 A1
DE-OS 16 42 399
US 46 98 163 A

DE-Buch: WALTHER, Hans-Joachim;
WINKLER, F.: Wasserbehandlung durch
Flockungsprozesse, Akademie-Verlag Berlin 1981,
Kap. 4.1;
- DE-Buch: HAHN, Hermann H.: Wassertechnologie,
Springer-Verlag, Berlin 1987, Abb. 1.5 und 4.2
mit S. 89, Abs. 2, Kap. 4.3.1 und 4.4;

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Verfahren zum Klären von Abwässern

DE 39 13 044 A 1

BEST AVAILABLE COPY

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Klären von Abwässern durch Fällungsreaktion.

Bisher bestehen große Schwierigkeiten beim Klären von Abwässern, die mit folgenden Stoffen verunreinigt sind: Organischen und anorganischen Phosphaten oder anderen anorganischen Salzen, Farben, Schwermetallen, organischen Stoffen wie beispielsweise Fäkalien aus dem Landwirtschafts- und dem Hausbereich oder organischen Stoffen von Industrieabwässern, beispielsweise Abwässer der Papierindustrie, der Lebensmittelindustrie, der Petro-Chemie oder Brauereiabwässer.

Die üblichen Filter- und Sickermethoden liefern keine ausreichende Klärung. Auch liefert die Fällungsreaktion mit Eisen(II)-Salzen in belasteten Abwässern kein zufriedenstellendes Ergebnis.

Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, mit Salzen, anorganischen und organischen Phosphaten, Farben, Schwermetallen oder organischen Stoffen belastete Abwässer ohne erheblichen Aufwand in zufriedenstellender Weise zu klären.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß das zu klärende Abwasser in Gegenwart von organischen Substanzen mit Kalk in einer Menge von mindestens $0,1 \text{ kg/m}^3$ Abwasser vermischt wird, eine entsprechende Reaktionszeit eingestellt und anschließend die Fällung durch Zugabe von Flockungsmittel herbeigeführt wird.

Es ist besonders zweckmäßig, die zur Flockenbildung benötigten organischen Substanzen in Form von belasteten Abwässern, insbesondere Fäkalabwässern, mit organischen Substanzen versetzten Wässern oder durch pulverförmige organische Stoffe zuzuführen. Diese mit organischen Substanzen belasteten Abwässer werden im vorliegenden Verfahren vorzugsweise in der doppelten Menge, bezogen auf das als Ausgangsmaterial eingesetzte zu klärende Abwasser, verwendet.

Der Kalk wird dem zu klärenden Abwasser zweckmäßig in einer Menge von $0,1$ bis 100 kg je m^3 Abwasser unter Erhalt guter Klärergebnisse zugesetzt. Es können jedoch auch höhere Kalkmengen verwendet werden.

Die Art des eingesetzten Kalkes ist nicht kritisch. Es können beliebige Sorten Verwendung finden. Beispiele für verwendbare Kalk sind:

1. Kalk aus Kalkstein, z. B. Wettersteinkalk

Es wurden verschiedene derartige Kalke aus den unterschiedlichsten Rohsteinvorkommen Europas, Asiens und Amerikas geprüft. Diese Kalke zeichnen sich durch einen hohen CaO -Gehalt von über 90% (berechnet in der Glühverlust-freien Form) aus.

2. Kalk aus Dolomiten

Diese Kalke weisen im allgemeinen einen CaO -Gehalt von 59 bis 85% auf und einen entsprechenden MgO -Gehalt von 10 bis 39% . Es können geringfügige tonige Bestandteile enthalten sein.

3. Kalk aus Kalkmergeln

Unter diese Gruppe fallen alle nicht bereits unter den vorstehenden Punkten 1) und 2) angeführten Kalke, die entweder aus mergeligen Kalken oder aus durch Mischen von Kalken der Kalksorten 1) und 2) mit hydraulisch latenten Stoffen, z. B. Trass, Schlacke, Puzzolane, hergestellten Kalken bestehen. Der CaO -Gehalt kann daher in einem weiten Bereich schwanken; in der Regel liegt er bei etwa 50% .

Für sämtliche vorgenannten Kalksorten gilt, daß weich gebrannte Kalke gegenüber hart gebrannten vorzuziehen sind.

Der Kalk wird in zerkleinerter Form dem Abwasser zugesetzt. Dabei ist die Feinheit der Körnung in weitem Bereich variierbar. Mit Vorteil werden Kalke mit einer solchen Kornfeinheit verwendet, daß der Rückstand bei der Siebung auf einem Sieb der Maschenweite $0,09 \text{ mm}$ maximal 20% beträgt.

Das Verfahrensgemisch aus zu klärendem Abwasser, Kalk und organischen Substanzen, insbesondere Fäkalabwässern, wird zur guten Kontaktierung und Umsetzung der Bestandteile bevorzugt während einer Reaktionszeit von etwa $0,1$ bis 30 Minuten gerührt. Die anzuwendende Temperatur kann beliebig gewählt werden und liegt günstigerweise im Bereich von 15 bis 90°C .

Das Vermischen von zu klärendem Abwasser in Gegenwart von organischen Substanzen mit Kalk kann in einem Reaktionsgefäß, z. B. einem Topf, durchgeführt werden. Es ist jedoch auch sehr günstig, ein sogenanntes Fließverfahren anzuwenden; d. h., in ein fließendes verunreinigtes Abwasser, das organische Substanzen enthält, wird Kalk in den vorstehend beschriebenen Mengenverhältnissen laufend eingegeben, und die Reaktionszeit findet dann im Fließprozeß, z. B. in einem Kanal, statt.

Es wurde festgestellt, daß das Reaktionsgemisch aus dem mit den vorher beschriebenen Stoffen verunreinigten Abwasser und dem zugegebenen Kalk etwa einen pH -Wert von 11 bis 12 aufweist. Dieser pH -Wert ist nur wenig durch die zugegebene Kalkmenge beeinflussbar.

Sobald aber zu diesem Reaktionsgemisch nach Ablauf der Reaktionszeit das mit organischen Substanzen, insbesondere Fäkalien, belastete Abwasser zugegeben wird, sinkt der pH -Wert auf einen Bereich von etwa 8 bis 11 .

Statt der Zugabe von mit organischen Substanzen verunreinigtem Abwasser ist es auch möglich, das vorstehend beschriebene Reaktionsgemisch durch entsprechende organische Substanzen zu impfen. Derartige organische Substanzen sind vor allem Polyelektrolyte, verschiedenste organische Abwässer von Industrien, z. B. der Papiere-(Cellulose-)Industrie. Darüber hinaus können sämtliche organische Stoffe enthaltenden Abwässer, wie beispielsweise Brauereiabwässer, Abwässer der Lebensmittelindustrie oder Abwässer der Petro-Chemie, zur

Erzielung der vorliegenden Aufklärungsreaktion verwendet werden.

Der Ort der Abwasserklärung unter Durchführung des vorliegenden Verfahrens kann verschieden sein.

Nach einer ersten Ausführung des Verfahrens kann die beschriebene Klärung im Betrieb selbst stattfinden, wo die belasteten Abwässer anfallen. Es erfolgt dann entweder eine Reaktion im Reaktionsgefäß (Topf) oder als Fließverfahren, indem man den belasteten Abwässern auf dem Weg im Kanal in Richtung zur Kläranlage die beschriebene Menge Kalk und später das mit Fäkalien belastete Abwasser zugibt.

In einer zweiten Ausführungsform des vorliegenden Verfahrens findet die erfindungsgemäße Abwasserklärung in der Kläranlage selbst statt.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird aufgrund der Kombination des zu klärenden Abwassers mit organischen Substanzen, insbesondere Fäkalabwasser, und Kalk eine Koagulation in Form von Flocken erhalten, die sich als Niederschlag am Boden des Reaktionsgefäßes absetzt.

Das überstehende Wasser ist optimal gereinigt. Sämtliche das Abwasser belastenden Stoffe wie Salze, z. B. anorganische Phosphate, organische Phosphate, Farben, organische Stoffe, wie insbesondere Fäkalien, sowie Schwermetalle liegen in der Flockung vor und werden damit abgetrennt, so daß ein hervorragend gereinigtes Abwasser erhalten wird.

Statt der vorstehend beschriebenen Niederschlagsreaktion ist selbstverständlich auch die kinematische Umkehrung möglich, indem man das Reaktionsgemisch von unten begast, um dadurch die sich niederschlagenden Flocken aufzuschwemmen, die dann von der Oberfläche her abgenommen werden oder zumindest an der Oberfläche verbleiben, während das gereinigte Abwasser unterhalb dieser aufgeschwemmten Ausflockung bleibt.

Der zugrunde liegende Mechanismus der Ausflockungsreaktion ist noch nicht geklärt. Möglicherweise sind die in dem organisch belasteten Abwasser enthaltenen Eiweißstoffe für den Flockungsmechanismus maßgebend.

Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung.

Beispiel 1

Von einer Färbemaschine in einem Textilbetrieb wurde eine Färbeflüssigkeit bei laufendem Betrieb entnommen. Es handelte sich dabei um einen dunkelblauen Reaktivfarbstoff. Diese Lösung wurde in unverdünntem Zustand mit unterschiedlichen Mengen an Kalken versetzt und durchgemischt. Nach der eingestellten Reaktionszeit wurde dem Reaktionsgemisch die doppelte Flüssigkeitsmenge an häuslichem Abwasser (übliches, Fäkalien enthaltendes Abwasser aus dem häuslichen Bereich) zugegeben und ebenfalls vermischt. Nach der eingestellten Reaktionszeit tritt eine Flockenbildung mit Ausfällung des Farbstoffes auf. Es wurde die Sedimentationsgeschwindigkeit und der Grad der Farbausfällung in Abhängigkeit von der verwendeten Kalksorte und Kalkmenge gemessen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Ausfällung eines blauen Reaktivfarbstoffes mit pH 11,6

Verhältnis Färbereiabwasser zu Fäkalabwasser: 1 : 2

Reaktionstemperatur: 50°C

Reaktionszeiten: 3 Minuten

pH-Wert des Reaktionsgemisches: 12,0 bis 12,9

Farbgrad des unbehandelten Färbereiabwassers = 100%

Kalksorte	Kalkmenge in kg/m ³ Färbereiabwasser	Flockenbildung	Sedimentationsgeschwindigkeit cm/min	Entfärbungsgrad des behandelten Färbereiabwassers in %
Kalk aus CaCO ₃ (92% CaO)	10	ja	0,1	10
	40	ja	0,2	70
	80	ja	0,8	97
	200	ja	0,9	98
Kalk aus Dolomit (59% CaO + 39% MgO)	10	ja	0,1	15
	40	ja	0,3	77
	80	ja	0,9	96
Kalk aus Kalkmergeln (51% CaO)	10	ja	0,05	4
	40	ja	0,1	35
	80	ja	0,3	66

Beispiel 2

Bei diesem Beispiel wurde analog wie beim Beispiel 1 vorgegangen. Es wurde ebenfalls ein blauer Reaktivfarbstoff verwendet und einer Kalkfällung unterzogen. Nachdem in der Klärtechnik bekannt ist, daß mit Eisen(II)-Salzen ebenfalls Fällungseffekte erzielt werden können, wurde im vorliegenden Beispiel ein Vergleich

des erfindungsgemäßen Verfahrens mit dem bekannten Eisen(II)-Verfahren angestellt. Dabei wurde auch der Einfluß der Reaktionszeiten untersucht.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

Ausfällung eines blauen Reaktivfarbstoffes mit pH 11,6 mit Kalk und Fäkalwasser im Vergleich zur Eisen(II)-Fällung

- Verhältnis Färbereiabwasser zu Fäkalabwasser bzw. Eisen(II)-Lösung: 1 : 2
 Reaktionstemperatur: 25°C
 Reaktionszeiten: 3 und 6 Minuten
 pH-Wert des Reaktionsgemisches: 12,0 bis 12,9
 Kalksorte: Dolomitischer Kalk
 Farbgrad des unbehandelten Färbereiabwassers = 100%

Versuch	Kalkmenge in kg/m ³ Färberei- abwasser	Flockenbildung	Sedimentations- geschwindigkeit cm/min	Entfärbungsgrad des behandelten Färbereiabwassers in %
Nr. 2.1				
Zusatz von Fäkalabwasser im Verhältnis 2 : 1				
Reaktionszeit				
3 Minuten	60	ja	0,6	91
6 Minuten	60	ja	0,7	99
Nr. 2.2				
Zusatz von Eisen(II)-Lösung im Verhältnis 1 : 2 (6,8 kg Eisen/m ³ Lösung)				
Reaktionszeit				
3 Minuten	60	ja	0,03	25
6 Minuten	60	ja	0,09	41

Beispiel 3

- Da in der Praxis in einer Färberei sehr unterschiedliche Abwässer anfallen, die sich hinsichtlich ihrer Zusammensetzung der Farben und der Konzentrationen der Inhaltsstoffe stark unterscheiden können, wurde im vorliegenden Beispiel ein Gemisch aus verschiedenen Färbeabwässern hergestellt, um die realen Verhältnisse in einem Industriebetrieb nachzuvollziehen. Die originalen Farbabwässer wurden so miteinander vermischt, daß sie in einer Verdünnung von 1 : 5 im Gemisch vorlagen.

Farbstoffgemisch:

20% Reaktivfarbstoff, pH 11,6
 20% Säurefarbstoff I, pH 8,1
 20% Dispersionsfarbstoff, pH 8,5
 20% Säurefarbstoff II, pH 5,0
 20% Metallkomplexfarbstoff, pH 3,9
 pH-Wert des Gemisches: 9,7

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3

Ausfällung eines Farbstoffgemisches mit Kalk und Fäkalwasser

Verhältnis Färbereiabwasser zu Fäkalabwasser bzw. Eisen(II)-Lösung: 1 : 2

Reaktionstemperatur: 75°C

Reaktionszeiten: 1 und 10 Minuten

pH-Wert des Reaktionsgemisches: 12,0 bis 12,9

Kalksorte: Dolomitischer Kalk

Farbgrad des unbehandelten Färbereiabwassers = 100%

Versuch	Kalkmenge in kg/m ³ Färberei- abwasser	Reaktions- zeit in Minuten	Fällungsmittel	Flocken- bildung	Sedimenta- tionsgeschwin- digkeit cm/min	Entfärbungsgrad des unbehandelten Färbereiabwassers in %
Nr. 3.1	1,8	1,0	Fäkalabwasser	ja	0,08	82
Nr. 3.2	1,8	10,0	Fäkalabwasser	ja	0,08	91
Nr. 3.3	18,0	1,0	Fäkalabwasser	ja	0,3	92
Nr. 3.4	18,0	10,0	Fäkalabwasser	ja	0,4	96
Nr. 3.5	40,0	1,0	Fäkalabwasser	ja	0,6	96
Nr. 3.6	40,0	10,0	Fäkalabwasser	ja	0,6	99
Nr. 3.7	40,0	1,0	reines Wasser	ja	0,2	71
Nr. 3.8	40,0	10,0	reines Wasser	ja	0,2	84
Nr. 3.9	80,0	1,0	Fäkalabwasser	ja	0,8	99
Nr. 3.10	80,0	10,0	Fäkalabwasser	ja	0,9	99

Beispiel 4

Mit dem im Beispiel 3 angeführten Farbgemisch wurde die Wirkung von unterschiedlichen Fällungsmitteln untersucht. Auch wurde der Einfluß auf die Ausfällung von Schwermetallen aus dem Abwasser durch Zusatz von Kalk und Zeolithen aufgezeigt.

Farbstoffgemisch:

20% Reaktivfarbstoff, pH 11,6

20% Säurefarbstoff I, pH 8,1

20% Dispersionsfarbstoff, pH 8,5

20% Säurefarbstoff II, pH 5,0

20% Metallkomplexfarbstoff, pH 3,9

pH-Wert des Gemisches: 9,7

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4

Ausfällung eines Farbstoffgemisches mit Kalk und Zeolith einerseits und Fäkalabwasser oder organisch-synthetischen Polymeren andererseits

Reaktionstemperatur: 22°C
 Reaktionszeiten: 5 Minuten
 pH-Wert des Reaktionsgemisches: 12,0 bis 12,9
 Kalksorte: Kalk mit 92% CaO
 Farbgrad des unbehandelten Färbereiabwassers = 100%

Versuch	Kalkmenge in kg/m ³ Färberei- abwasser	Fällungsmittel	Verhältnis Farbwasser zu Fällungsmittel	Sedimenta- tionsgeschwin- digkeit cm/min	Entfärbungs- grad des unbe- handelten Färbereiab- wassers in %	Ausfäll- ungs- grad für Cadmium
Nr. 4.1	10	Fäkalabwasser	1 : 2	0,1	87	92
Nr. 4.2	10	Fäkalabwasser	1 : 10	0,1	85	91
Nr. 4.3	10	Methylcellulose 0,1%ig	1 : 2	0,07	56	81
Nr. 4.4	10	Hydroxyethyl- cellulose 0,1%ig	1 : 2	0,08	63	83

Patentansprüche

1. Verfahren zum Klären von Abwässern durch Fällungsreaktion, dadurch gekennzeichnet, daß das Abwasser mit Kalk in einer Menge von mindestens 0,1 kg/m³ Abwasser mit Kalk vermischt wird, eine Reaktionszeit von mindestens 0,1 sec abgewartet wird und anschließend organische Substanzen beinhalten- de Wässer, insbesondere Fäkalabwässer, zusetzt und dadurch eine Flockenbildung und Ausfällung der Inhaltsstoffe des Abwassers herbeiführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß für die Herbeiführung der Flockungsreaktion kommunale oder industrielle Abwässer, aber auch sonstige in Wasser gelöste oder aufgeschlammte organi- sche Substanzen oder pulverförmige Stoffe verwendet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Lieferung der organischen Substanzen mit organischen Substanzen belastete Abwässer, insbesondere Fäkalabwässer, eingesetzt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das zu klärende Abwasser nach Vermischen mit dem Kalk mit der doppelten Menge Fäkalabwasser, bezogen auf das zu klärende Abwasser, versetzt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch aus zu klärendem Abwasser und Kalk während einer Reaktionszeit von 0,1 bis 30 min gerührt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß dem zu klärenden Abwasser 0,1 bis 100 kg Kalk pro m³ Abwasser zugesetzt werden.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es stationär in einem Reaktionsgefäß oder kontinuierlich in einem Fließverfahren durchgeführt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß mit anorganischen Salzen, insbesondere Phosphaten, organischen Phosphaten, Farben, Schwermetallen und/oder organischen Stoffen, insbesondere Fäkalien, belastete Abwässer geklärt werden.

BEST AVAILABLE COPY